

PCT/JP 03/11287

04.09.03

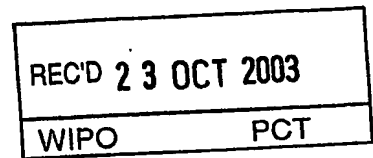
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 5月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-139484
[ST. 10/C]: [JP 2003-139484]



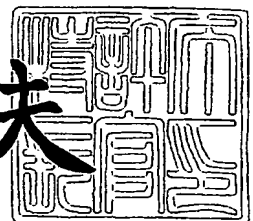
出 願 人
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 034009

【提出日】 平成15年 5月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D163/00
C07C 43/235
C08G 59/18

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 - 4 - 1

【氏名】 高井 英行

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物及び硬化物

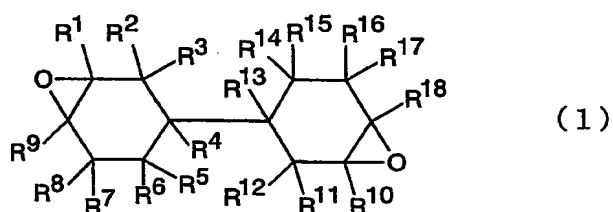
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂と無機質充填材を含有する電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物であって、上記熱硬化性樹脂が、下記の (A) ～ (C) 成分

(A) エポキシ樹脂組成物

下記の一般式 (1) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) を 5 ～ 80 重量%

【化 1】



(式中で $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

一般式 (1) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) 以外のエポキシ化合物 (a-2) 95 ～ 20 重量% [脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) とエポキシ化合物 (a-2) の合計は 100 重量%]

(B) 酸無水物

(C) 硬化促進剤

からなり、さらに

(D) 無機質充填材

を含み、上記 (B) 成分の配合割合が、(A) 成分 1 当量に対して 0.6 ～ 1.0 当量の範囲に、(C) 成分が (A) 及び (B) の合計量 100 重量部に対して 0.5 ～ 10 重量部、(D) 成分が (A) ～ (D) 成分の合計量中 30 ～ 80 重量% からなることを特徴とする電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 一般式 (1) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) がビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシドである請求項 1 に記載の電気絶縁用注

型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 酸無水物がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸またはメチルノルボルネンジカルボン酸無水物である請求項 1 に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】 硬化促進剤がエチレングリコールまたはジアザビスクロウンセンである請求項 1 に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 無機質充填材が球状の溶融シリカまたは溶融アルミナである請求項 1 に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 エポキシ化合物(a-2)が 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルー 3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ビスフェノール型エポキシ樹脂またはノボラックフェノール型エポキシ樹脂のいずれか少なくとも一つである請求項 1 に記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、特殊な脂環式ジエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物と無機質充填材等を必須成分とする低粘度で作業性のよい電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電気機器の絶縁部や電力ケーブルの接続部等においては、金属電極を埋め込んだエポキシ樹脂組成物注型品を設置して、上記金属電極部で導体を支持することが行われている。このようなエポキシ樹脂組成物注型品は、一般に、エポキシ樹脂と、酸無水物と、充填材等からなるエポキシ樹脂組成物を用いて製造されている。この内、エポキシ樹脂としてはビスフェノール型エポキシ樹脂が、酸無水物としては無水フタル酸が、無機質充填材としてはアルミナ、シリカ等の無機質粉末が用いられ、これらを用いることにより耐クラック性や機械的強度あるいは電

気的特性をバランス良く向上させてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

近年、高電圧用機器の小形縮小化、超高電圧化の傾向はますます強く、エポキシ樹脂組成物注型品に要求される性能もますます高度化し、従来のエポキシ樹脂組成物注型品では、電気的特性、機械的特性において限界があり破壊に至る可能性も潜在している。すなわち、超高電圧化に伴い、絶縁体（電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を使用した）には高電界がかかるため一層の耐電圧強度の向上が要求される。さらに、誘電損（ $\epsilon \cdot \tan \delta \cdot E^2$ ）も超高電圧化に伴い増大し、その発生熱による絶縁体の熱的損傷も懸念される。特に、 $\epsilon \cdot \tan \delta$ が温度上昇に伴い上昇すれば、熱暴走破壊も否定し難い。また、絶縁体に埋め込まれた金属電極との接着性や耐クラック性においても一層の向上が要求される。

例えば、特開平9-77847号公報のように、エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシとノボラックエポキシを使用し、2種類以上の酸無水物を混合して絶縁用樹脂を作ることが、また特開平11-60908号公報には、エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシと結晶性エポキシに2種類以上の酸無水物を混合して絶縁用樹脂を作ることが例示されている。

これらの場合、組成物が固体であるため注型や含浸の用途には不向きである。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-77847号公報

【特許文献2】

特開平11-60908号公報

【特許文献3】

特願2002-260490号明細書

【非特許文献1】

ロシア文献 (N e f t e k h i m i y a, 1972, 12, 353)

【0005】

そこで、本出願人は分子内にエステル基を持たない別の脂環骨格を有するエポ

キシ化合物として、特願 2002-260490 号明細書において、ロシア文献 (Neftekhimiya, 1972, 12, 353) に記載されている技術を改善する目的で、実質的に水分を含まない有機過カルボン酸を用いて上記式 (1) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) を効率的に合成する方法を提案した。本発明者は、この脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) を含むエポキシ樹脂組成物、酸無水物、硬化促進剤および無機充填材の配合割合を特定の範囲に設定することにより、電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物が注型作業性を損なうことなく、優れた耐熱性、電気的特性および機械的特性を有する硬化物を与えることを見出し、本発明を完成させた。本発明により、特に、上記無機質充填材として、溶融アルミナを用いることにより、電気的特性および機械的特性の双方に優れた電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物が得られ、特に、耐電圧特性においては電融アルミナを用いた場合に比べて 30～50% も向上させることができることが判明した。

【0006】

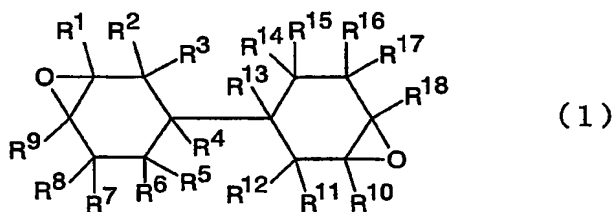
【課題を解決するための手段】

本発明は、熱硬化性樹脂と無機質充填材を含有する電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物であって、上記熱硬化性樹脂が、下記の (A) ～ (C) 成分

(A) エポキシ樹脂組成物

下記の一般式 (1) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) を 5～80 重量%

【化 2】



(式中で R¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

一般式 (1) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) 以外のエポキシ化合

物(a-2)95~20重量% [脂環式ジエポキシ化合物(a-1)とエポキシ化合物(a-2)の合計は100重量%]

(B) 酸無水物

(C) 硬化促進剤

からなり、さらに

(D) 無機質充填材

を含み、上記(B)成分の配合割合が、(A)成分1当量に対して0.6~1.0当量の範囲に、(C)成分が(A)及び(B)の合計量100重量部に対して0.5~10重量部、(D)成分が(A)~(D)成分の合計量中30~80重量%からなることを特徴とする電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、式(1)で表される脂環式ジエポキシ化合物(a-1)がビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシドである上記の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、酸無水物がメチルヘキサヒドロ無水フタル酸またはメチルノルボルネンジカルボン酸無水物である上記の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、硬化促進剤がエチレングリコールまたはジアザビスクロウンデセンである上記の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、無機質充填材が球状の溶融シリカまたは溶融アルミナである上記の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、エポキシ化合物(a-2)が3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビスフェノール型エポキシ樹脂またはノボラックフェノール型エポキシ樹脂のいずれか少なくとも一つである上記の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、本発明は、上記のいずれかに記載の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

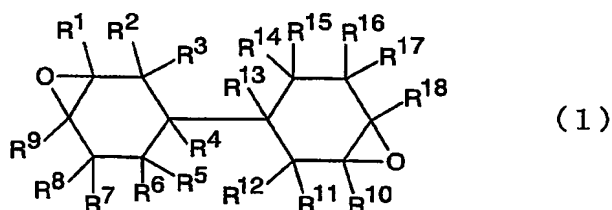
つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

本発明の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物（以下「注型エポキシ樹脂組成物」という）は、特定のエポキシ化合物を含有するエポキシ樹脂組成物（A成分）と、酸無水物（B成分）と、硬化促進剤（C成分）とを用いて構成される熱硬化性樹脂と、無機質充填材（D成分）とを用いて得られるものである。

上記特定のエポキシ化合物を含有するエポキシ樹脂組成物（A成分）は、一般式（1）で表されるエポキシ化合物（a-1）とこれ以外のエポキシ化合物（a-2）からなる。

上記特定のエポキシ化合物（a-1）は、下記の一般式（1）で表されるものであり、なかでも、 $R^1 \sim R^{18}$ が水素原子のもの、すなわち、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエポキシドが好適に用いられる。

【化3】



（式中で $R^1 \sim R^{18}$ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。）

【0008】

上記脂環式ジエポキシ化合物（a-1）は、例えば、前記特願2002-260490号明細書に記載されているように、ビスクロヘキシル-3,3'-ジエン骨格を持つ不飽和化合物と酸化剤、特に、有機過カルボン酸（過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過イソ酪酸、トリフルオロ過酢酸等）とを反応させることによって製造することができる。

有機過カルボンの中でも特に過酢酸は、本発明における脂環式ジエポキシ化合物（a-1）の製造の際に必要な反応性を有すると同時に、安定度が高いことから好ましいエポキシ化剤である。

中でも、実質的に水分を含まない、具体的には、水分含有量0.8重量%以下、好ましくは0.6重量%以下の有機過カルボン酸を使用することが高いエポキ

シ化率を有する脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) が得られるという点で好ましい。実質的に水分を含まない有機過カルボン酸は、アルデヒド類、例えば、アセトアルデヒドの空気酸化により製造されるものであり、例えば、過酢酸については特開昭 54-3006 に記載された方法により製造される。この方法によれば、過酸化水素から有機過カルボン酸を合成し、溶媒により抽出して有機過カルボン酸を製造する場合に比べて、連続して大量に高濃度の有機過カルボン酸を合成できるために、実質的に安価に得ることができる。

【0009】

エポキシ化合物 (a-1) およびこれ以外のエポキシ化合物 (a-2) の配合割合は、(a-1) がエポキシ樹脂組成物 (A 成分) 全体の 5~80 重量% (以下「%」と略す) になるように、好ましくは、8~75 重量%、そして、(a-2) が 95~20%、好ましくは、92~25 重量%、になるようにそれぞれ設定する必要がある。

【0010】

(a-2) の具体例としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AF、ビスフェノール S 型のエポキシ化合物、水添ビスフェノール型エポキシ化合物など。)、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ノボラックフェノール型の DCPD 共重合体エポキシ樹脂、ノボラックフェノール型のキシレン共重合型エポキシ樹脂などが挙げられる。脂環式エポキシ樹脂として、ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート [例えば、ユニオンカーバイド社製の ERL 4299 等]、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート [例えば、ダイセル化学工業株式会社製の CEL-2021P、ユニオンカーバイド社製の ERL 4221]、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートへのラクトン付加物 [ダイセル化学工業株式会社製の CEL-2080 シリーズ]、エポキシ化 3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス 3-シクロヘキセニルメチルエステルおよびその ϵ -カプロラクトン付加物 [例えば、ダイセル化学工業株式会社製のエポリッド GT-300 シリーズ]、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-3-シク

ロヘキセニルメチルエステルおよびそのラクトン付加物 [例えば、ダイセル化学工業株式会社製のエポリッドGT-400シリーズ]、トリメチロールプロパン構造を有するエポキシ化シクロヘキサンポリエーテル [例えば、ダイセル化学工業株式会社製のEHP E-3150]、1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネン [例えば、ダイセル化学工業株式会社製のCEL-3000] などが挙げられる。これらは、単独又は2種類以上混合して使用することができる。

【0011】

本発明においては、2種類のエポキシ化合物を用いてエポキシ樹脂組成物 (A成分) を構成し、これとともに後述の酸無水物、硬化促進剤、無機質充填材を用いることにより、目的とする注型作業性を損なうことなく、優れた電気的特性および機械的特性を有する特性を備えた硬化物を与える電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物が得られる。

【0012】

上記エポキシ樹脂組成物 (A成分) とともに用いられる酸無水物 (B成分) は、上記エポキシ樹脂組成物 (A成分) の硬化剤として作用するものであり、特に限定されるものではなく従来公知のものが用いられる。例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水メチルハイミック酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、メチルノルボルネンカルボン酸無水物等の、好ましくは分子中に脂肪族環又は芳香族環を1個又は2個有すると共に、酸無水物基を1個又は2個有する、炭素原子数4~25個、好ましくは8~20個程度の酸無水物が等が挙げられる。

これら酸無水物は単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、耐熱性に優れ、電気的特性および機械的強度が一層向上するという点から、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などを使用することが好ま

しい。

上記酸無水物（B成分）の配合割合は、上記特定のエポキシ化合物（a-1）および（a-1）以外のエポキシ化合物（a-2）を含有するエポキシ樹脂組成物（A成分）1当量に対して0.6～1.0当量の範囲に設定する必要がある。特に好ましくは、0.7～0.9当量である。すなわち、酸無水物の配合割合が1.0当量を超えると電気的特性が低下し、逆に0.6当量未満では耐熱性が低下するからである。なお、上記酸無水物（B成分）の当量（酸無水物当量）は、つぎのように設定される。すなわち、A成分中のエポキシ基1個に対して、酸無水物中の酸無水物基が1個の場合を1当量とする。そして、上記配合割合が0.6～1.0当量とは、前記（a-1）および（a-2）の2種類のエポキシ化合物を含有するエポキシ樹脂組成物（A成分）中のエポキシ基1個に対して、酸無水物中の酸無水物基の数が0.6～1.0個であるという趣旨である。

【0013】

上記A成分およびB成分とともに用いられる硬化促進剤（C成分）としては、ベンジルジメチルアミン、トリスジメチルアミノメチルフェノール、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類、テトラブチルアンモニウムブロミドなどの4級アミンの臭素塩、ジアザビスクロウンデセン（DBU）やDBUの有機酸塩、トリフェニルホスフィン、リン酸エステル、ホウ酸エステル、ルイス酸、チタンやアルミのアルコキシドやアセチルアセトン、アセト酢酸エステル類などの有機金属化合物、イミダゾール類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。特に、得られる硬化物の耐熱性が優れるという点から、上記第三級アミン類及び4級アミンの臭素塩を用いることが好ましい。

これらの商品名としては、SA-102（ジアザビスクロウンデセン系硬化促進剤）、SA-506（ジアザビスクロウンデセン系硬化促進剤）、UCAT 5003（ホスホニウム塩系硬化促進剤）〔以上サンアプロ社製〕が挙げられる。

上記硬化促進剤（C成分）の配合量は、前記2種類のエポキシ化合物からなるエポキシ樹脂組成物（A成分）の合計100重量部に対し0.5～10重量部の範囲に設定することが好ましい。すなわち、C成分の配合量が0.5%重量部未

満では、硬化反応が遅くなり作業性に問題が生じ、10重量部を超えると、反応時間が著しく速くなり、流動性の低下を招き、また、電氣的にも体積抵抗率の低下を招く恐れがあるからである。

【0014】

上記A～C成分とともに必須成分として用いられる(D)成分である無機質充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ケイ砂、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、 $\tan \delta$ や耐電圧特性に優れるという点から、シリカのなかでも球状の熔融シリカ粉末、またアルミナのなかでも熔融アルミナを用いることが好ましい。すなわち、シリカのなかでも、球状の熔融シリカ粉末を用いることにより、界面分極を抑制し、かつ電氣的ストレスの集中を排除するという作用から、誘電正接($\tan \delta$)および耐電圧特性の一層の向上効果が得られる。特に、上記球状の熔融シリカを用いる場合は、粒径 $50\mu\text{m}$ 以下の粒子が全体の99重量%以上〔要件(X)〕で、かつ平均粒径が $35\mu\text{m}$ 以下〔要件(Y)〕のものをを用いることが、粘度上昇による注型作業性の低下が効果的に防止され、電氣的特性および機械的強度の双方に優れた注型エポキシ樹脂組成物が得られるという点から好ましい。また、熔融アルミナは、一般に、バイヤー法アルミナまたはボーキサイトを主原料として電気炉で溶解し、析出、焼成、粉碎、脱鉄、水洗、乾燥といった一連の工程を経て得られるものであり、この熔融アルミナを用いることにより、上記熔融シリカを用いた場合と同様に、電氣的特性および機械的強度の双方に優れ、特に、耐電圧特性は電融アルミナを用いた場合に比べて大幅な向上効果が得られる。

上記無機質充填材(D)の配合量は、本発明の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物(A)～(D)成分の合計中30～80重量%の範囲になるように設定することが必須である。すなわち、無機質充填材(D)の配合量が組成物全体の30%未満では、本発明の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物の熔融粘度が著しく低下し、無機質充填材(D)の沈降が発生する。また、機械的強度も低下する。逆に、80%を超えると、高粘度になり過ぎて混合性および流動性が低下することから作業性の低下を招く恐れがあるからである。

【0015】

なお、本発明の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物には、上記A～C成分および(D)成分である無機質充填材以外に、必要に応じて、希釈剤、可塑剤、顔料、離型剤、難燃剤等の他の添加剤を適宜に配合することができる。

そして、本発明の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を調製するために、上記各原料が所定の割合で配合される。配合にはドライブレンダー、リボンプレンダー、ヘンシェルミキサー等公知のものを使用することができ、配合は通常、常温で行われる。

上記各成分の配合物は真空加熱下で気泡を排除しつつ攪拌・混合することにより電気絶縁用注型樹脂組成物として調製される。攪拌・混合する際の温度は、通常、40～100℃に設定される。

調製時の設定温度が40℃未満では、粘度が高すぎて均一な攪拌・混合作業が困難になり、逆に、調製時の温度が100℃を超えると、硬化反応が起き、正常な電気絶縁用注型樹脂組成物が得られないので、好ましくない。攪拌・混合する際には、減圧装置を備えた1軸または多軸エクストルーダー、ニーダー汎用の機器を使用することができる。

【0016】

そして、この調製された電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物は、所定の成型型内に注入され、所定の条件で加熱硬化されて所望の形状を有する本発明の硬化物に成形される。

本発明の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物は、温度100～200℃、好ましくは、100～190℃、さらに好ましくは、100～180℃で、硬化時間30～600分、好ましくは、45～540分、さらに好ましくは、60～480分で硬化させることができる。

硬化温度と硬化時間が上記範囲下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。

【0017】

【実施例】

つぎに、実施例を比較例と併せて説明する。

<合成例 1>

脂環式ジオレフィン化合物であるビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン 406 g、酢酸エチル 1217 g を仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、かつ、反応系内の温度を 37.5℃ になるようにコントロールしながら約 3 時間かけて 30 重量% 過酢酸の酢酸エチル溶液（水分率 0.41 重量%）457 g を滴下した。過酢酸溶液滴下終了後、40℃ で 1 時間熟成し反応を終了した。さらに 30℃ で反応終了時の粗液を水洗し、70℃ / 20 mmHg で低沸点化合物の除去を行い、エポキシ化合物 415 g を得た。このときの収率は 85% であった。

得られたエポキシ化合物のオキシラン酸素濃度は 14.7 重量%（理論値：16.5 重量%）であった。

また¹H NMR の測定では、 δ 4.5 ~ 5 ppm 付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、 δ 2.9 ~ 3.1 ppm 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認され、原料である脂環式ジオレフィン化合物に対応する前記一般式（1）で表される脂環式エポキシ化合物（a-1）であることが確認された。

【0018】

まず、下記に示すエポキシ化合物またはエポキシ樹脂（a-1）および（a-2）、酸無水物 1 ~ 2、硬化促進剤 1 ~ 2、無機質充填材 1 ~ 2 を準備した。

エポキシ化合物（a-1）として、合成例 1 のエポキシ化合物が用いられ、エポキシ化合物（a-2）として、下記のエポキシ樹脂 2 ~ 4 が用いられた。

エポキシ樹脂 2：CEL-2021P（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ダイセル化学工業製）

エポキシ樹脂 3：YD-128（東都化成製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 190、粘度 13600 mPa·s / 25℃）

エポキシ樹脂 4：HBE-100（新日本理化製、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、エポキシ当量 210、粘度 2210 mPa·s

／25℃)

〔酸無水物 1〕 下記の構造式で表されるメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(商品名 リカシッドMH-700:新日本理化社製)

〔酸無水物 2〕 下記の構造式で表される酸無水物(商品名 HNA:新日本理化社製)

〔硬化促進剤 1〕 エチレングリコール

〔硬化促進剤 2〕 DBU (ジアザビシクロウンデセン)

〔無機質充填材 1〕 球状の溶融シリカ (平均粒径 50 μ m 以下の粒子が全体の 99 重量%以上)

〔無機質充填材 2〕 溶融アルミナ (平均粒径 50 μ m 以下の粒子が全体の 99 重量%以上)

【0019】

(実施例 1～8、比較例 1～4)

下記の表 1～表 2 に示す各成分を、同表に示す割合で配合し、約 25℃の温度にて減圧下 (3～5 Torr) で「THINKY 製、あわとり練太郎 AR-100」を用いて攪拌混合することにより絶縁性注型エポキシ樹脂組成物を得た。そして、上記絶縁性注型エポキシ樹脂組成物を用い注型法により成形硬化して所定形状の成形品を作製した。なお、表 1～表 2 において、各成分の配合量はいずれも重量部を表す。

【0020】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
エポキシ樹脂 a-1	50	20	10	50	20	20	75	40
エポキシ樹脂 2	50	80	90					
エポキシ樹脂 3				50	80			
エポキシ樹脂 4								
酸無水物 1	132	123	114	50	94	44	126	108
酸無水物 2				63		40		
硬化促進剤 1	2.3	2.2	2.1	2.1	1.9	1.8	2.3	2.1
硬化促進剤 2	2.3	2.2	2.1	2.1	1.9	1.8	2.3	2.1
充填剤 1 (組成物中重量%)					220 (52.7)	220 (54.0)		220 (50.9)
充填剤 2 (組成物中重量%)	150 (38.8)	150 (39.7)	200 (47.8)	300 (58.0)			300 (56.5)	

【0021】

【表 2】

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
エポキシ樹脂 a-1				
エポキシ樹脂 2				5
エポキシ樹脂 3	100	95		
エポキシ樹脂 4		5	100	95
酸無水物 1	81	77	69	71
酸無水物 2	1.8	1.8	1.7	1.7
硬化促進剤 1	1.8	1.8	1.7	1.7
充填剤 1	220	220		
充填剤 2			300	300

【0022】

このようにして得られた実施例の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物および比較例のエポキシ樹脂組成物を所定の条件下（140℃×2時間+170℃×10時間）で硬化させた硬化物の電気的特性（誘電正接、誘電率）、機械的特性（曲げ強度）、およびガラス転移温度（T_g）を下記に示す各試験条件下で測定した。結果を表3～表4に示す。なお、下記いずれの試験においても、試料数5個の平均値を求めた。

【0023】

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
誘電正接 (%)	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3
誘電率 (ϵ)	3.5	4.0	4.1	4.1	4.0	3.8	3.2	4.2
曲げ強度 (kg/mm ²)	20	21	23	21	22	20	18	19
Tg(°C)	241	230	218	215	175	170	218	183

【0024】

【表 4】

表 4

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
誘電正接 (%)	0.3	0.4	0.3	0.3
誘電率 (ϵ)	5.7	5.4	4.9	4.8
曲げ強度 (kg/mm ²)	17	16	14	15
Tg (°C)	148	142	129	152

【0025】

〔誘電正接および誘電率〕

片面に主電極とその周囲のガード電極を、他面に対向電極を、それぞれ導電塗料により形成した、厚み 1 mm×直径 60 mm の試料を作製した。そして、この試料を恒温槽内で 100 °C にして変成器ブリッジ法にてキャパシタンスおよびコンダクタンス（測定周波数：50 Hz）をそれぞれ測定し、これらの結果から誘電正接（ $\tan \delta$ ）および誘電率（ ϵ ）を下記の式により算出した。

$$\text{誘電正接} (\tan \delta) = G_x / 2\pi \cdot f \cdot C_x$$

$$\text{誘電率} (\epsilon) = C_x / C_o$$

C_x ：ブリッジが平衡になったときのキャパシタンス値 (pF)

C_o ：主電極の面積および試料の厚みから算出した $\epsilon = 1$ の静電容量 (pF)

G_x ：試料のコンダクタンス値 (S)

f ：測定周波数 (Hz)

〔曲げ強度〕

幅 10 mm×長さ 100 mm×厚み 4 mm の試料を作製し、間隔 64 mm の両端支持で中央に加圧くさびにより荷重をかけ、曲げ破断したときの最大荷重を求めた。

〔Tg（ガラス転移温度：°C）〕

大きさ 5 x 5 x 10 mm の試料を作製し、熱膨張測定法（セイコーインスツルメント社製、熱機械分析装置 TMA/SS6100 による）により 5 °C/分で昇温したときの寸法変化を測定しプロットする。そして、熱膨張率の変位点によりガラス転移温度（Tg）を求めた。

【0026】

【発明の効果】

表 3 および表 4 の結果から、本発明の電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は曲げ強度および T_g が高く、かつ、誘電率が低いという優れた特性を有していることが明らかである。

【書類名】 要約書

【要約】

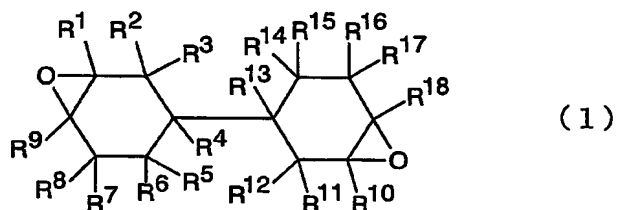
【課題】 分子内にエステル基を含まない低粘度で扱い容易な脂環式ジエポキシ化合物を必須成分とする硬化性樹脂組成物およびその硬化物を提供すること。

【解決手段】 熱硬化性樹脂と無機質充填材を含有する電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物であって、上記熱硬化性樹脂が、下記の (A) ~ (C) 成分

(A) エポキシ樹脂組成物

下記の一般式 (1) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) を 5 ~ 80 重量%

【化 1】



(式中で R¹ ~ R¹⁸ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。これらは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基、又は置換基を有してよいアルコキシ基である。)

一般式 (1) で表される脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) 以外のエポキシ化合物 (a-2) 95 ~ 20 重量% [脂環式ジエポキシ化合物 (a-1) とエポキシ化合物 (a-2) の合計は 100 重量%]

(B) 酸無水物

(C) 硬化促進剤

からなり、さらに

(D) 無機質充填材

を含み、上記 (B) 成分の配合割合が、(A) 成分 1 当量に対して 0.6 ~ 1.0 当量の範囲に、(C) 成分が (A) 及び (B) の合計量 100 重量部に対して 0.5 ~ 10 重量部、(D) 成分が (A) ~ (D) 成分の合計量中 30 ~ 80 重量% からなることを特徴とする電気絶縁用注型エポキシ樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-139484

出願人履歴情報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月28日

新規登録

住 所
氏 名

大阪府堺市鉄砲町1番地

ダイセル化学工業株式会社